

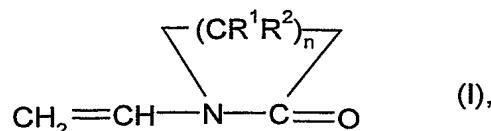
Verfahren zur Herstellung einer Wasser-in-Wasser-Dispersion von Polyvinyllactam mit einem K-Wert von  $\geq 120$

Beschreibung

5

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Wasser-in-Wasser-Dispersion von Polyvinyllactam mit einem K-Wert von  $\geq 120$  durch radikalisch initiierte Polymerisation wenigstens eines N-Vinylactams der allgemeinen Formel I

10



mit

$\text{R}^1, \text{R}^2$  unabhängig voneinander Wasserstoff und/oder  $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkyl,  
 $n$  gleich einer ganzen Zahl von 2 bis 8,

15 in einem wässrigen Reaktionsmedium,  
welches dadurch gekennzeichnet ist, dass das zur Polymerisation eingesetzte wenigstens eine N-Vinylactam I zu wenigstens 50 Gew.-% aus N-Vinyl-2-pyrrolidon ( $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  gleich Wasserstoff,  $n$  gleich 3) besteht, die Polymerisationstemperatur  $\leq 70$  °C beträgt und die radikalisch initiierte Polymerisation des wenigstens einen N-Vinylactams I  
20 in Gegenwart von

- a) 1 bis 100 Gew.-% der Sättigungsmenge im wässrigen Reaktionsmedium wenigstens eines organischen oder anorganischen Salzes,
- b) 0,1 bis 30 Gew.-% wenigstens eines polymeren anionischen Dispergiermittels,  
25 bezogen auf die Gesamtmenge des zur Polymerisation eingesetzten wenigstens einen N-Vinylactams I, sowie
- c) 0,01 bis 0,25 Gew.-% wenigstens eines Radikalinitiators, bezogen auf die Gesamtmenge des zur Polymerisation eingesetzten wenigstens einen N-Vinylactams I

30

erfolgt, und dabei die Reaktionsbedingungen so gewählt werden, dass während der Polymerisationsreaktion wenigstens eine Teilmenge des wenigstens einen N-Vinylactams I und des daraus durch Polymerisation gebildeten Polyvinyllactams im wässrigen Reaktionsmedium als separate Phase vorliegen.

35

Für die Herstellung von hochmolekularen Polyvinyllactam-Verbindungen, insbesondere Poly-N-vinyl-2-pyrrolidon (PVP) ist von folgendem Stand der Technik auszugehen.

40 So offenbart die WO 91/15522 die Herstellung von wasserlöslichem PVP mit K-Werten  $> 120$  durch radikalische wässrige Lösungspolymerisation von N-Vinyl-2-pyrrolidon (VP). Kennzeichnend für das Verfahren ist, dass im Laufe der VP-Polymerisation Was-

ser zugegeben wird, damit die Viskosität der erhaltenen PVP-Lösung nicht zu stark ansteigt.

In der Schrift WO 91/03496 wird die Lösungspolymerisation mittels tert.-

5 Amylperoxypivalat als Radikalstarter offenbart. Neben Copolymeren aus Maleinsäureanhydrid und Alkylvinylethern wird auch die Herstellung von PVP mit einem K-Wert von ca. 120 beschrieben. Der PVP-Gehalt der beispielhaft offenbarten hochviskosen wässrigen Lösung beträgt ca. 21 Gew.-%.

10 Die WO 94/18241 offenbart die Herstellung von PVP mit K-Werten im Bereich von 30 bis 150 in Form von hochviskosen wässrigen Lösungen durch VP-Polymerisation unter Verwendung eines speziellen Radikalstartersystems, bestehend aus wenigstens zwei Radikalstartern, deren 10-Stundenhalbwertszeittemperaturen sich um mehr als 5 °C unterscheiden. Es findet sich jedoch nur ein Beispiel für die Herstellung von PVP mit 15 einem K-Wert > 100. Allerdings liegt der PVP-Gehalt dieser wässrigen PVP-Lösung lediglich bei ca. 19 Gew.-%.

Gegenstand der WO 94/22953 ist die Herstellung von PVP mit einem K-Wert von 15 bis 130 in Form von wässrigen Lösungen durch radikalische Polymerisation von VP

20 oder dessen Oligomeren unter Verwendung des Radikalstarters 2,2'-Azobis(2-methylbutannitril). Die mit K-Werten von  $\geq 120$  erhaltenen wässrigen PVP-Lösungen weisen jedoch nur PVP-Gehalte von ca. 20 Gew.-% auf.

Nachteilig an diesen Verfahren ist, dass die Herstellung dieser hochmolekularen PVP-

25 Polymerisate mittels Lösungspolymerisation bereits bei relativ niedrigen PVP-Gehalten zu hohen Viskositäten der PVP-Lösungen führt. Aufgrund der resultierenden schlechten Raum-Zeit-Ausbeuten ergeben sich hohe Produktionskosten. Als weiterer Nachteil der Verfahren des Standes der Technik sind die relativ hohen Anteile an ungelösten Gelpartikeln anzusehen, welche zu einer Vielzahl von Nachteilen sowohl im Produktionsprozeß (längere Filtrations- und Abfüllzeiten) wie auch bei der späteren Anwendung 30 der PVP-Polymeren (Inhomogenitäten der entsprechenden Formulierungen) führen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein verbessertes Polymerisationsverfahren für hochmolekulare N-Vinylactame mit einem K-Wert  $\geq 120$ , insbesondere N-Vinyl-

35 2-pyrrolidon, zur Verfügung zu stellen, welches verbesserte Raum-Zeit-Ausbeuten aufweist und niedrigviskose wässrige Systeme mit höheren Polyvinylactamgehalten bei gleichzeitig niedrigeren Gelgehalten zugänglich macht.

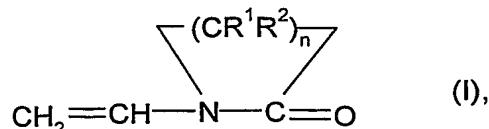
Dementsprechend wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden.

40 Verfahren zur Herstellung von Wasser-in-Wasser-Polymeratdispersionen durch radikalisch induzierte Polymerisation ethylenisch ungesättigter Verbindungen (Monomere)

sind allgemein bekannt (siehe hierzu beispielsweise WO 98/31748, WO 98/54234, EP-A 630909, EP-A 984990 oder US-A 4380600).

Erfnungsgemäß wird wenigstens ein N-Vinylactam der allgemeinen Formel I

5



mit

$\text{R}^1, \text{R}^2$  unabhängig voneinander Wasserstoff und/oder  $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkyl;

10  $\text{n}$  gleich einer ganzen Zahl von 2 bis 8,

in einem wässrigen Reaktionsmedium zur Polymerisation eingesetzt, wobei das wenigstens eine N-Vinylactam I zu wenigstens 50 Gew.-% aus N-Vinyl-2-pyrrolidon ( $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  gleich Wasserstoff,  $\text{n}$  gleich 3) besteht.

15

Dabei können  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  unabhängig voneinander Wasserstoff und/oder  $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl sowie n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl oder n-Octyl und deren isomeren Alkylgruppen sein. Als  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  bevorzugt sind Wasserstoff und Methyl. Insbesondere bevorzugt ist Wasserstoff. Häufig enthält das N-Vinylactam I keine oder insgesamt lediglich eine Methylgruppe.

Erfnungsgemäß steht  $\text{n}$  für eine ganze Zahl von 2 bis 8, häufig für 3, 4, 5, 6 und 7. Insbesondere steht  $\text{n}$  für 3 und 5.

25

Beispiele für erfungsgemäß vorteilhaft einsetzbare N-Vinylactame I sind die N-Vinylderivate nachfolgender Lactame: 2-Pyrrolidon, 2-Piperidon,  $\epsilon$ -Caprolactam und deren Alkylderivate, wie beispielsweise 3-Methyl-2-pyrrolidon, 4-Methyl-2-pyrrolidon, 5-Methyl-2-pyrrolidon, 3-Ethyl-2-pyrrolidon, 3-Propyl-2-pyrrolidon, 3-Butyl-2-pyrrolidon, 30 3,3-Dimethyl-2-pyrrolidon, 3,5-Dimethyl-2-pyrrolidon, 5,5-Dimethyl-2-pyrrolidon, 3,3,5-Trimethyl-2-pyrrolidon, 5-Methyl-5-ethyl-2-pyrrolidon, 3,4,5-Trimethyl-2-pyrrolidon, 3-Methyl-2-piperidon, 4-Methyl-2-piperidon, 5-Methyl-2-piperidon, 6-Methyl-2-piperidon, 6-Ethyl-2-piperidon, 3,5-Dimethyl-2-piperidon, 4,4-Dimethyl-2-piperidon, 3-Methyl- $\epsilon$ -caprolactam, 4-Methyl- $\epsilon$ -caprolactam, 5-Methyl- $\epsilon$ -caprolactam, 6-Methyl- $\epsilon$ -caprolactam, 35 7-Methyl- $\epsilon$ -caprolactam, 3-Ethyl- $\epsilon$ -caprolactam, 3-Propyl- $\epsilon$ -caprolactam, 3-Butyl- $\epsilon$ -caprolactam, 3,3-Dimethyl- $\epsilon$ -caprolactam oder 7,7-Dimethyl- $\epsilon$ -caprolactam. Selbstverständlich können auch Gemische vorgenannter N-Vinylactame I eingesetzt werden.

Das zu polymerisierende wenigstens eine N-Vinylactam I besteht zu wenigstens 50 Gew.-% aus VP. Oft besteht das wenigstens eine N-Vinylactam I zu  $\geq 60$  Gew.-%,  $\geq 70$  Gew.-%,  $\geq 80$  Gew.-%,  $\geq 90$  Gew.-% oder sogar zu 100 Gew.-% und alle Werte dazwischen aus VP. Häufig wird ausschließlich VP zur Polymerisation eingesetzt.

5

Erfindungsgemäß kann die Gesamtmenge an N-Vinylactam I im Reaktionsmedium vorgelegt werden. Es ist aber auch möglich, gegebenenfalls lediglich eine Teilmenge des wenigstens einen N-Vinylactams I im Reaktionsmedium vorzulegen und die gegebenenfalls verbliebene Restmenge bzw. die Gesamtmenge des N-Vinylactams I dem 10 Reaktionsmedium unter Polymerisationsbedingungen zuzuführen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in Gegenwart von 1 bis 100 Gew.-% der Sättigungsmenge im wässrigen Reaktionsmedium wenigstens eines organischen oder anorganischen Salzes durchgeführt. Dabei hat das wenigstens eine Salz die Funktion, 15 dass die Löslichkeit sowohl von N-Vinylactam I als auch vom gebildeten Polyvinylactam herabgesetzt wird und so wenigstens eine Teilmenge des zur Polymerisation eingesetzten N-Vinylactams I und des daraus durch Polymerisation gebildeten Polyvinylactams im wässrigen Reaktionsmedium unter Polymerisationsbedingungen als separate heterogene Phase vorliegen.

20

Die Auswahl des entsprechenden Salzes hängt im wesentlichen von dem eingesetzten N-Vinylactam I, dem zu erzeugenden Polyvinylactam und dem eingesetzten polymeren anionischen Dispergiermittel, sowie ggf. weiterer Hilfsmittel ab. Die Auswahl von Art und Menge des Salzes erfolgt dergestalt, dass unter Polymerisationsbedingungen 25 (Temperatur, Druck, ggf. in Anwesenheit von Hilfsstoffen etc.) sowohl wenigstens eine Teilmenge des zur Polymerisation eingesetzten N-Vinylactams I wie auch wenigstens eine Teilmenge des gebildeten Polyvinylactams in der Salzlösung als separate heterogene Phase vorliegen. Erfindungsgemäß vorteilhaft ist es, je höher der als separate Phase vorliegende Anteil an N-Vinylactam I und Polyvinylactam ist. Günstig ist es, 30 wenn unter Polymerisationsbedingungen  $\geq 60$  Gew.-%, häufig  $\geq 70$  Gew.-% und oft  $\geq 80$  Gew.-% des wenigstens einen nichtumgesetzten N-Vinylactams I sowie  $\geq 70$  Gew.-%, häufig  $\geq 80$  Gew.-% und oft  $\geq 90$  Gew.-% des gebildeten Polyvinylactams im wässrigen Reaktionsmedium als separate heterogene Phase vorliegen.

35 Die einzusetzenden Salze, die für das erfindungsgemäße Verfahren verwendet werden können, sind ausführlich in den Schriften WO 98/14405 und WO 00/20470 beschrieben, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

40 Geeignete Salze sind anorganische Salze, bevorzugt kosmotropische Salze, wie Fluoride, Chloride, Sulfate, Phosphate oder Hydrogenphosphate von Metallionen oder Ammoniumionen. Typische Vertreter sind Natriumsulfat, Kaliumsulfat, Ammoniumsulfat, Magnesiumsulfat, Aluminiumsulfat, Natriumchlorid, Kalziumchlorid, Natriumdi-

hydrogenphosphat, Diammommiumhydrogenphosphat, Dikaliumhydrogenphosphat, Kalziumphosphat, Natriumcitrat und Eisensulfat.

5 Chaotrope Salze, wie beispielsweise Thiocyanate, Perchlorate, Chlorate, Nitrate, Bromide und Iodide können ebenfalls verwendet werden. Typische Vertreter sind Kalziumnitrat, Natriumnitrat, Ammoniumnitrat, Aluminiumnitrat, Natriumthiocyanat und Natriumiodid.

10 Vorteilhaft werden Salze organischer C<sub>1</sub>- bis C<sub>15</sub>-Carbonsäuren, insbesondere die Alkalosalze, beispielsweise Natrium- oder Kaliumsalze oder Ammoniumsalze ein-, zwei- oder mehrbasiger organischer C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Carbonsäuren, wie beispielsweise Ameisensäure, Essigsäure, Zitronensäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Phthalsäure, Agaricinsäure, Trimesinsäure, 1,2,3-Propantricarbonsäure sowie 1,4-, 2,3- oder 2,6-Naphthalindicarbonsäure eingesetzt.

15 Die vorgenannten Salze können einzeln oder als Mischungen von zwei oder mehr Salzen eingesetzt werden. Oftmals ist eine Mischung mehrerer Salze wirksamer als ein Salz allein, bezogen auf die eingesetzte Menge.

20 Die Salze werden in einer Menge zugesetzt, die 1 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 90 Gew.-% und besonders bevorzugt 15 bis 75 Gew.-% der Sättigungsmenge im wässrigen Reaktionsmedium unter Reaktionsbedingungen beträgt.

25 Unter 100 Gew.-% Sättigungsmenge im Reaktionsmedium ist diejenige Menge an Salz oder Salzen zu verstehen, die sich im wässrigen Reaktionsmedium des eingesetzten N-Vinylactams I in Anwesenheit des wenigstens einen polymeren anionischen Dispergiermittels sowie ggf. weiteren Hilfsstoffen bei der verwendeten Reaktionstemperatur gerade noch lösen ohne zu präzipitieren.

30 Erfindungsgemäß kann die Gesamtmenge des wenigstens einen Salzes im Reaktionsmedium vorgelegt werden. Es ist aber auch möglich, gegebenenfalls lediglich eine Teilmenge des wenigstens einen Salzes im Reaktionsmedium vorzulegen und die gegebenenfalls verbliebene Restmenge bzw. die Gesamtmenge des wenigstens einen Salzes dem Reaktionsmedium unter Polymerisationsbedingungen zuzuführen. Dabei ist allerdings darauf zu achten, dass sowohl das zur Polymerisation eingesetzte N-Vinylactam I (bis zu dessen Abreaktion) wie auch das gebildete Polyvinylactam unter Reaktionsbedingungen im wässrigen Reaktionsmedium stets als separate heterogene Phase vorliegen.

35 40 Das erfindungsgemäße Verfahren erfolgt in Gegenwart von 0,1 bis 30 Gew.-%, oft von 0,5 bis 20 Gew.-% und häufig von 1 bis 10 Gew.-% wenigstens eines polymeren anio-

nischen Dispergiermittels, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des zur Polymerisation eingesetzten wenigstens einen N-Vinylactams I.

Unter einem polymeren anionischen Dispergiermittel sollen im Rahmen dieser Schrift alle polymeren Verbindungen verstanden werden, deren mittleres Molekulargewicht > 5 1000 g/mol beträgt und deren dispergierend wirkendes Polymergerüst anionische Gruppen trägt. Häufig beträgt das mittlere Molekulargewicht 1500 bis 3000000 g/mol oder 10000 bis 2000000 g/mol und oft 30000 bis 1500000, jeweils bestimmt mittels üblicher Verfahren der Gelpermeationschromatographie.

10 Dabei kommen als polymere anionische Dispergiermittel insbesondere Homo- und Copolymerisate folgender Monomerer in Betracht: Acrylsäure, Methacrylsäure, Croton- 15 säure, Ethylacrylsäure, Itakonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Vinylschwefelsäure, Vinylphosphorsäure, 10-Undecensäure, 4-Pentensäure, Zimtsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, 3- 20 Butensäure, 5-Hexensäure, 6-Heptensäure, 7-Octensäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Styrolsulfonsäure, Styrolschwefelsäure, Acrylsäure-(3-sulfopropyl)-ester, Itaconsäure-bis-(3-sulfopropyl)-ester, Methacrylsäure-(3-sulfopropyl)-ester, 3-Allyloxy-2-hydroxypropan-1-sulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylethan-sulfonsäure, Acrylsäure-(2-sulfoethyl)ester, Itakonsäure-bis-(2-sulfoethyl)-ester, Methacrylsäure-(2-sulfoethyl)-ester, 25 Methacrylsäure-(3-sulfopropyl)-ester, 3-Allyloxy-2-hydroxypropan-1-sulfonsäure, 3-Allyloxy-2-hydroxyethan-1-sulfonsäure sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze, insbesondere deren Natrium- und Kaliumsalze.

25 Neben den vorgenannten säuregruppenhaltigen Monomeren können die polymeren anionischen Dispergiermittel in Form ihrer Copolymerisate auch noch folgende neutrale Monomere in einpolymerisierter Form enthalten: Ethylen, Isobuten, vinylaromatische Monomere, wie Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, o-Chlorstyrol oder Vinyltoluole, Vinylhalogenide, wie Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid, Ether aus Vinylalkohol und 1 bis 18 C-Atome 30 aufweisende Monoalkoholen, wie beispielsweise Methylvinylether, Ester aus Vinylalkohol und 1 bis 18 C-Atome aufweisenden Monocarbonsäuren, wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyl-n-butyrat, Vinyllaurat und Vinylstearat, Ester aus vorzugsweise 3 bis 6 C-Atome aufweisenden  $\alpha, \beta$ -monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, wie insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure, mit im allgemeinen 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 8 und insbesondere 1 bis 4 C-Atome aufweisenden Alkanolen, wie besonders Acrylsäure- und Methacrylsäure-methyl-, -ethyl-, -n-butyl-, -iso-butyl-, pentyl-, -hexyl-, -heptyl-, -octyl-, -nonyl-, -decyl- und -2-ethylhexylester, Fumar- und Maleinsäuredimethylester oder -di-n-butylester, Nitrile  $\alpha, \beta$ -monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, wie Acrylnitril, Methacrylnitril, 35 Fumarsäuredinitril, Maleinsäuredinitril sowie C<sub>4-8</sub>-konjugierte Diene, wie 1,3-Butadien (Butadien) und Isopren. Neben oder anstelle der vorgenannten Monomeren können 40 auch noch N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, VP, N-Vinylimidazol, N-

Vinylcaprolactam, 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin oder 2-Methyl-5-vinylpyridin zur Herstellung des polymeren anionischen Dispergiermittels eingesetzt werden. Auch ist es möglich, die möglicherweise im polymeren anionischen Dispergiermittel enthaltenen Formamid- oder Acetamidgruppen zu hydrolysieren, wobei primäre Aminogruppen entstehen. Die vorgenannten Monomere bilden in der Regel in den anionischen Dispergiermitteln die Hilfsmonomeren, die, bezogen auf die Gesamtmonomerenmenge, einen Anteil von weniger als 80 Gew.-%, häufig weniger als 50 Gew.-% und bevorzugt weniger als 30 Gew.-% auf sich vereinen. Häufig enthalten die polymeren anionischen Dispergiermittel keine der vorgenannten Monomeren in einpolymerisierter Form.

Selbstverständlich ist es auch möglich, dass die polymeren anionischen Dispergiermittel sowohl Sulfonsäure- und/oder Carbonsäuregruppen, wie auch am Stickstoff protonierte und/oder alkylierte Gruppen enthalten. Dabei ist es jedoch wesentlich, dass die Dispergiermittel mehr Sulfonsäure- und/oder Carbonsäuregruppen als am Stickstoff protonierte und/oder alkylierte Gruppen aufweisen.

Als Hilfsmonomere kommen dabei folgende am Stickstoff protonierte oder alkylierte Monomere in Betracht: 1-Vinylimidazol, 2-Vinylimidazol, 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, 2-Methyl-5-methylpyridin, Dialkylaminoalkylacrylate, Dialkylaminoalkylmethacrylate, Dialkylaminoalkylacrylamide, Dialkylaminoalkylmethacrylamide, 3-Aminopropylvinylether, Vinylamine oder Allylamine. Die Alkylierung erfolgt durch dem Fachmann bekannte Verfahren, beispielsweise durch Reaktion mit Dimethylsulfat, Diethylsulfat oder Methylchlorid. Selbstverständlich ist es auch möglich, die Alkylierung mittels vorgenannter Reagenzien auf der Stufe des Polymers durchzuführen.

Die K-Werte der eingesetzten polymeren anionischen Dispergiermittel liegen in der Regel in einem Bereich von 10 bis 350, häufig von 20 bis 200 und oft von 35 bis 150.

Als K-Werte sollen im Rahmen dieser Schrift generell die nach Fikentscher, Cellulosechemie, Bd. 13, Seiten 58 bis 64 (1932) bei 25 °C in 5 gew.-%iger wässriger Kochsalzlösung gemessenen Werte verstanden werden. Die Konzentration des zu messenden Polymeren (polymeres anionisches Dispergiermittel oder Polyvinyllactam) in vorgenannter Kochsalzlösung beträgt dabei jeweils 0,1 Gew.-Teile [g] pro 100 Volumenteilen [ml] 5 gew.-%iger wässriger Kochsalzlösung.

Von Bedeutung ist, dass die polymeren anionischen Dispergiermittel unter Reaktionsbedingungen im tatsächlich eingesetzten Mengenbereich von 0,1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des zur Polymerisation eingesetzten wenigstens einen N-Vinylactams I, vollständig im wässrigen Reaktionsmedium löslich sind und dabei die als dispers separate Phase vorliegenden N-Vinylactam- und insbesondere die gebildeten Polyvinyllactamtröpfchen zu stabilisieren vermögen.

Von Bedeutung ist ferner, dass die polymeren anionischen Dispergiermittel optional auch in Kombination mit dem Fachmann geläufigen sogenannten neutralen Schutzkolloiden, wie beispielsweise Polyvinylalkohole, Poly-N-vinyl-2-pyrrolidon, Polyalkylenglykole, sowie Cellulose-, Stärke- oder Gelatinederivaten, eingesetzt werden können. Da-

5 bei ist allerdings der Gewichtsanteil an optional eingesetzten neutralen Schutzkolloiden in der Regel geringer als der Gewichtsanteil an polymeren anionischen Dispergiermitteln und beträgt oft  $\leq 5$  Gew.-%,  $\leq 3$  Gew.-% oder  $\leq 1$  Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des zur Polymerisation eingesetzten wenigstens einen N-Vinylactams I.

10

Erfindungsgemäß kann die Gesamtmenge des wenigstens einen polymeren anionischen Dispergiermittels ggf. in Kombination mit den neutralen Schutzkolloiden im Reaktionsmedium vorgelegt werden. Es ist aber auch möglich, gegebenenfalls lediglich eine Teilmenge des wenigstens einen polymeren anionischen Dispergiermittels ggf. in

15 Kombination mit den neutralen Schutzkolloiden im Reaktionsmedium vorzulegen und die gegebenenfalls verbliebene Restmenge bzw. die Gesamtmenge des wenigstens einen polymeren anionischen Dispergiermittels ggf. in Kombination mit den neutralen Schutzkolloiden dem Reaktionsmedium unter Polymerisationsbedingungen zuzuführen.

20

Als Initiatoren für die radikalische Polymerisation können dem Fachmann geläufige wasserlösliche und wasserunlösliche Peroxo- und/oder Azo-Verbindungen eingesetzt werden, wie beispielsweise Alkali- oder Ammoniumperoxodisulfate, Wasserstoffperoxid, Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperpivalat, 2,2'-Azobis-(2,4-dimethylvaleronitril), tert.-

25 Butylperoxineodecanoat, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Azo-bis-isobutyronitril, Azo-bis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid, 2,2'-Azo-bis-(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid (V-50 der Fa. Wako Chemicals GmbH, Neuss) oder 2,2'-Azo-bis-(2-methylbutyronitril). Geeignet sind auch Radikalinitiatormischungen oder Redoxinitiatoren, wie z.B. Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/Natriumperoxodisulfat, tert.-Butylhydroperoxid/Natriumdisulfat, tert.-

30 Butylhydroperoxid/Natriumhydroxymethansulfonat. Die Menge des wenigstens einen Radikalinitiators beträgt 0,01 bis 0,25, häufig 0,05 bis 0,2 und oft 0,1 bis 0,2 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des zur Polymerisation eingesetzten wenigstens einen N-Vinylactams I.

35

Durch die Mitverwendung von Redox-Coinitiatoren, beispielsweise Benzoin, Dimethyl-anilin sowie organisch löslicher Komplexe und Salze von Schwermetallen, wie Kupfer, Kobalt, Mangan, Nickel und Chrom oder insbesondere Eisen, können die Halbwertzei-ten der genannten Peroxide, besonders der Hydroperoxide, verringert werden, so dass

40 beispielsweise tert.-Butylhydroperoxid in Gegenwart von 5 ppm Kupfer-II-acetylacetonat bereits bei  $\leq 70$  °C wirksam ist.

Bevorzugt werden gut wasserlösliche Azoinitiatoren, wie beispielsweise 2,2'-Azo-bis-(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid eingesetzt.

Die Polymerisationsreaktion wird mit Hilfe von in Radikale zerfallende Polymerisationsinitiatoren gestartet. Es können sämtliche Initiatoren eingesetzt werden, die für die Polymerisation der N-Vinylactame I bekannt sind. Geeignet sind beispielsweise in Radikale zerfallende Initiatoren, die bei den jeweils gewählten Temperaturen Halbwertzeiten von weniger als 3 Stunden besitzen. Falls die Polymerisation bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt wird, indem man die N-Vinylactame I zunächst bei einer niedrigeren Temperatur anpolymerisiert und anschließend bei einer deutlich höheren Temperatur auspolymerisiert, so verwendet man zweckmäßigerweise mindestens zwei unterschiedliche Initiatoren, die in dem jeweils gewählten Temperaturbereich eine ausreichende Zerfallsgeschwindigkeit haben.

Die Polymerisation wird bei Temperaturen  $\leq 70$  °C, oft  $\geq 20$  und  $\leq 70$  °C oder  $\geq 45$  und  $\leq 65$  °C und häufig  $\geq 55$  und  $\leq 65$  °C durchgeführt. Häufig erfolgt die Polymerisationsreaktion unter Atmosphärendruck (1 bar absolut) oder, wenn die Polymerisation in einem geschlossenen System durchgeführt wird, unter dem sich einstellenden Eigen-druck. In der Regel erfolgt die Polymerisationsreaktion unter Sauerstoffausschluss, beispielsweise unter Stickstoffatmosphäre.

Die Polymerisation kann gegebenenfalls auch in Gegenwart von Molekulargewichts-reglern durchgeführt werden, um das Molekulargewicht der Polymerisate gezielt einzustellen. Geeignete Polymerisationsregler sind beispielsweise 2-Mercaptoethanole, Mercaptopropanole, Mercaptobutanole, Thioglykolsäure, N-Dodecylmercaptan, tert.-Dodecylmercaptan, Thiophenol, Mercaptopropionsäure, Allylalkohol und Acetaldehyd. Die Molekulargewichtsregler werden, bezogen auf die eingesetzten Vinylactamen I, in einer Menge von 0 bis 10, oder 0 bis 5 Gew.-%, oder 0 bis 2 Gew.-%, eingesetzt. In der Regel werden im erfindungsgemäßen Verfahren jedoch keine Molekulargewichts-regler eingesetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird häufig in Anwesenheit von Puffersubstanzen durchgeführt, welche die Hydrolyse der N-Vinylactame I, insbesondere bei einem pH-Wert  $< 6$  unterdrücken sollen. Als Puffersubstanzen werden beispielsweise Natriumbi-carbonat oder Natriumpyrophosphat, sowie weitere dem Fachmann geläufige Verbin-dungen verwendet. Bezogen auf das wässrige Reaktionsmedium beträgt deren Gehalt häufig 0,01 bis 2 Gew.-%.

Der pH-Wert des wässrigen Reaktionsmediums liegt in der Regel im Bereich von 6 bis 11, wobei jedoch ein pH-Wert  $\geq 6,5$  und  $\leq 10$  (jeweils gemessen bei 20 bis 25 °C) be-vorzugt ist.

Daneben kann das wässrige Reaktionsmedium noch weitere übliche Hilfsstoffe, wie beispielsweise Biozide, Viskositätsregler oder Entschäumer enthalten.

Das erfindungsgemäße Verfahren erfolgt in der Regel dergestalt, dass zur Polymerisation  $\geq 20$  Gew.-%, oft  $\geq 25$  Gew.-% und häufig  $\geq 30$  Gew.-% des wenigstens einen N-Vinylactams I, bezogen auf die Gesamtmenge der resultierenden wässrigen Polyvinylactam-Dispersion eingesetzt werden.

Wesentlich ist, dass die Gesamtmenge des wenigstens einen N-Vinylactams I im erfindungsgemäßen Verfahren bis zu einem Umsatz von  $\geq 90$  Gew.-%, oft  $\geq 95$  Gew.-% oder häufig  $\geq 98$  Gew.-% polymerisiert wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann entweder nach der sogenannten Batchfahrweise unter Vorlage der Gesamtmenge des wenigstens einen N-Vinylactams I oder 15 nach der sogenannten Zulauffahrweise erfolgen.

Erfolgt die Polymerisation in Batchfahrweise, erfolgt die Vorlage aller Komponenten bis auf den Radikalinitiator im Polymerisationsreaktor. Anschließend wird das wässrige Polymerisationsgemisch unter Rühren auf Polymerisationstemperatur aufgeheizt und 20 danach der Radikalinitiator diskontinuierlich oder kontinuierlich zugegeben.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren mittels Zulauffahrweise durchgeführt. Dabei werden einzelne oder alle Reaktionskomponenten ganz oder teilweise, absatzweise oder kontinuierlich, gemeinsam oder in getrennten 25 Zuläufen dem wässrigen Reaktionsmedium zudosiert.

Vorteilhaft wird wenigstens eine Teilmenge des wenigstens einen organischen oder anorganischen Salzes und des wenigstens einen polymeren anionischen Dispergiermittels sowie gegebenenfalls eine Teilmenge des wenigstens einen Radikalinitiators 30 und/oder des wenigstens einen N-Vinylactams I im wässrigen Reaktionsmedium unter Rühren vorgelegt und unter Polymerisationsbedingungen die gegebenenfalls verbliebenen Restmengen des wenigstens einen organischen oder anorganischen Salzes und des wenigstens einen polymeren anionischen Dispergiermittels sowie die Gesamtmenge bzw. gegebenenfalls verbliebene Restmenge des wenigstens einen Radikalinitiators und/oder des wenigstens einen N-Vinylactams I diskontinuierlich oder insbesondere kontinuierlich zudosiert.

Die bei der Polymerisation erhaltenen Wasser-in-Wasser-Dispersionen können im Anschluss an den Polymerisationsprozess einer physikalischen oder chemischen Nachbehandlung unterworfen werden.

Hierzu werden beispielsweise dem Polymerisationsgemisch zur Vervollständigung der Polymerisation unter Polymerisationsbedingungen zusätzlich 0,05 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des zur Polymerisation eingesetzten wenigstens einen N-Vinylactams I, wenigstens eines der vorgenannten Radikalinitiatoren diskontinuierlich oder kontinuierlich zudosiert. Vorteilhaft wird dem Polymerisationsgemisch zur Vervollständigung der Polymerisation die Gesamtmenge des Radikalinitiators unter Polymerisationsbedingungen diskontinuierlich in einer Charge zugegeben.

Häufig wird zur Entfernung leichtflüchtiger organischer Bestandteile im Anschluss an die eigentliche Polymerisationsreaktion eine Nachbehandlung der erhaltenen Wasser-in-Wasser-Dispersion mittels Wasserdampf- und/oder Stickstoffstripping durchgeführt. Verfahren zur Wasserdampf- und/oder Stickstoffstripping sind dem Fachmann geläufig.

Die erhaltenen Wasser-in-Wasser-Dispersionen sind üblicherweise milchig weiß und haben bei 25 °C eine Viskosität von 5 bis 90000 mPas, oft von 10 bis 60000 mPas und oft von 15 bis 30000 mPas, jeweils gemessen nach der Brookfield-Methode, Spindel 4, 10 Umdrehungen pro Minute.

Die durch das erfindungsgemäße Verfahren zugänglichen Polyvinylactame weisen K-Werte  $\geq 120$ , häufig  $\geq 130$  oder sogar  $\geq 140$ , gemessen nach Fikentscher (siehe oben) auf. Die gewichtsmittleren Molekulargewichte der erfindungsgemäß zugänglichen Polyvinylactame liegen im Bereich von 1000000 bis 5000000 g/mol, häufig im Bereich von 1500000 bis 4000000 g/mol und oft im Bereich von 2000000 bis 4000000 g/mol, jeweils bestimmt mittels üblicher Verfahren der Gelpermeationschromatographie.

Die erfindungsgemäß zugänglichen wässrigen Polyvinylactam-Dispersionen können direkt in den Handel gebracht werden. Es ist aber auch möglich, diese Dispersionen mittels oxidierenden oder reduzierenden Reagenzien, Adsorptionsverfahren, wie die Adsorption von Verunreinigung an ausgewählten Medien, beispielsweise an Aktivkohle oder mittels Ultrafiltrationsverfahren von möglicherweise störenden Nebenkomponenten zu befreien. Die erfindungsgemäß zugänglichen wässrigen Polyvinylactam-Dispersionen lassen sich aber auch durch geeignete Trockenverfahren, wie Sprüh-, Gefrier- oder Walzentrocknung, gegebenenfalls unter Verwendung geeigneter Hilfsmittel, wie beispielsweise Sprühtrocknungshilfsmittel oder Antibackmittel, in die entsprechenden Polyvinylactampulver überführen.

Von Bedeutung ist, dass die erfindungsgemäß zugänglichen hochmolekularen Polyvinylactame in Form ihrer Wasser-in-Wasser-Dispersionen oder in Form ihrer Polymerpulver vorteilhaft als Komponente in Pharma- oder Kosmetikprodukten, in Klebstoffen, Wärmeträgerflüssigkeiten, in Beschichtungs-, Verdicker-, Adsorber-, Bindemittel-,

Waschmittel-, Kunststoff-, Keramik-, Kühlmittel-, Tinten- oder Pigmentformulierungen sowie in Metallquenchbädern eingesetzt werden können.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren sind hochkonzentrierte Wasser-in-Wasser-Dispersionen von hochmolekularen (K-Wert  $\geq 120$ ) Polyvinyllactamen mit guten Raum-Zeit-Ausbeuten zugänglich. Diese Dispersionen sind über viele Monate stabil, trotz ihres hohen Polyvinyllactamgehalts niedrigviskos und weisen darüber hinaus keine bis vernachlässigbar geringe Gelgehalte auf.

10 Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne diese jedoch einzuschränken.

#### Beispiele

##### 15 Analytik

Die K-Wertbestimmung nach Fikentscher erfolgte bei 25 °C mittels einer 5 gew.-%igen Lösung von Natriumchlorid in entionisiertem Wasser mit einem Gerät der Fa. Schott, Mainz (Kapillare: Mikro-Ostwald; Typ: MO-1c). Die wässrige Polyvinyllactamdispersion und die 5 gew.-%ige wässrige Natriumchloridlösung wurden dabei derart gemischt, dass die resultierende homogene Lösung einen Polyvinyllactamgehalt von 0,1 g pro 100 ml 5 gew.-%ige wässrige Natriumchloridlösung aufwies.

Der Polyvinyllactamgehalt der wässrigen Polyvinyllactamdispersion wurde bestimmt, indem eine aliquote Menge der wässrigen Polyvinyllactamdispersion in einem Trockenschrank bei 140 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde. Der Polyvinyllactamgehalt errechnet sich aus dem korrigierten Trockenrückstand, bezogen auf die zur Trocknung eingesetzte aliquote Menge der wässrigen Polyvinyllactamdispersion. Unter korrigiertem Trockenrückstand wird der nach der Trocknung erhaltene Trockenrückstand, abzüglich der in der zur Trocknung eingesetzten aliquoten Menge der wässrigen Polyvinyllactamdispersion neben dem Polyvinyllactam enthaltenen Hilfsstoffen, wie Radikalinitiatormenge, Menge an polymeren anionischem Dispergiermittel, organischen oder anorganischen Salzen sowie ggf. weiteren Hilfsstoffen, verstanden.

35 Die Viskositätsbestimmung der erhaltenen wässrigen Polyvinyllactamdispersion erfolgte nach ISO 2555 bei 25 °C mit einem Brookfield Gerät, Model DV-II mit Spindel 4 bei einer Drehzahl von 10 Umdrehungen pro Minute.

## Beispiel 1

In einem 1,5 l-Polymerisationsreaktor mit Anker-Rührer wurden bei 20 bis 25 °C (Raumtemperatur)

5

330 g entionisiertes Wasser  
63,4 g Natriumsulfat (wasserfrei, Fa. Merck, Darmstadt)  
148 g einer 20 gew.-%igen wässrigen Lösung eines Copolymers (aus Acrylsäure und Vinylformamid im Mengenverhältnis 9 : 1, mit anschließender Hydrolyse und Neutralisation mittels wässriger Natriumhydroxid-Lösung, einem K-Wert von 104 und einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von 1070000 g/mol)

10

vorgelegt. Anschließend wurde mit einer 5 gew.-%igen wässrigen Lösung von Schwefelsäure der pH-Wert dieser Reaktionsmischung auf 6,8 eingestellt und danach diese Reaktionsmischung unter Röhren (160 U/min) und Stickstoffatmosphäre auf 60 °C aufgeheizt. Nach Erreichen von 60 °C wurden unter Röhren und Beibehaltung der Reaktionstemperatur 10 Gew.-% der nachfolgend beschriebenen Zuläufe I und II zu der Reaktionsmischung zugegeben und 5 Minuten unter vorgenannten Bedingungen gerührt.

20

Danach wurden dem Reaktionsgemisch unter Röhren und Beibehaltung der Reaktions-temperatur gleichzeitig beginnend, die Restmengen der Zuläufe I und II innerhalb zwei Stunden mit gleichbleibenden Zulaufströmen zudosiert. Nach Beendigung der Zuläufe I und II wurde noch drei Stunden bei 60 °C nachpolymerisiert.

25

Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf 75 °C aufgeheizt. Danach wurde diesem Polymerisationsgemisch Zulauf III auf einmal zugegeben und für weitere zwei Stunden unter Röhren bei dieser Temperatur belassen. Anschließend wurde die Polymerdispersion auf Raumtemperatur abgekühlt.

30

Zulauf I:

233,4 g N-Vinyl-2-pyrrolidon (der Fa. BASF AG, Ludwigshafen)

35

Zulauf II war eine wässrige Lösung bestehend aus:

0,35 g 2,2'-Azo-bis-(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid (V-50, der Fa. Wako Chemicals GmbH, Neuss)  
55,9 g entionisiertes Wasser

40

Zulauf III war eine wässrige Lösung bestehend aus:

0,7 g V-50  
13 g entionisiertes Wasser

5

Der K-Wert des erhaltenen Polyvinyllactams wurde zu 141, die Viskosität der erhaltenen wässrigen Dispersion zu 10,3 Pas und der Polyvinyllactamgehalt der wässrigen Dispersion zu 27,6 Gew.-% bestimmt.

10 Beispiel 2

Die Herstellung von Beispiel 2 erfolgte analog Beispiel 1, mit der Ausnahme dass folgende Rohstoffe bzw. Rohstoffmengen eingesetzt wurden.

15 Vorlage:

464 g entionisiertes Wasser  
75 g Natriumsulfat  
106 g einer 35,1 gew.-%igen wässrigen Lösung eines Copolymers (aus Maleinsäureanhydrid und Methylvinylether im Mengenverhältnis 1 : 1, mit anschließender vollständiger Hydrolyse der Anhydridgruppen und Neutralisation mittels wässriger Natriumhydroxid-Lösung, einem K-Wert vom 90 und einem gewichtsmittlerem Molekulargewicht von 160000 g/mol)

20 Zulauf I:

300 g N-Vinyl-2-pyrrolidon

Zulauf II war eine wässrige Lösung bestehend aus:

30 0,45 g V-50  
44,5 g entionisiertes Wasser

Zulauf III war eine wässrige Lösung bestehend aus:

35 0,9 g V-50  
8 g entionisiertes Wasser

40 Der K-Wert des erhaltenen Polyvinyllactams wurde zu 143, die Viskosität der erhaltenen wässrigen Dispersion zu 27,5 Pas und der Polyvinyllactamgehalt der wässrigen Dispersion zu 30,1 Gew.-% bestimmt.

## Beispiel 3

Die Herstellung von Beispiel 3 erfolgte analog Beispiel 1, mit der Ausnahme dass folgende 5 Rohstoffe bzw. Rohstoffmengen eingesetzt wurden.

Vorlage:

383 g entionisiertes Wasser  
10 76,9 g Tri-Natriumcitrat-Dihydrat (der Fa. Fluka, Deutschland)  
89 g einer 37,8 gew.-%igen wässrigen Lösung einer reinen Polyacrylsäure (mit wässriger Natriumhydroxid-Lösung neutralisiert, einem K-Wert von 80 und einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von 100000 g/mol)

15 Zulauf I:

270 g N-Vinyl-2-pyrrolidon

Zulauf II war eine wässrige Lösung bestehend aus:

20 0,41 g V-50  
64,5 g entionisiertes Wasser

Zulauf III war eine wässrige Lösung bestehend aus:

25 0,81 g V-50  
15 g entionisiertes Wasser

Der K-Wert des erhaltenen Polyvinyllactams wurde zu 138, die Viskosität der erhaltenen 30 wässrigen Dispersion zu 7,5 Pas und der Polyvinyllactamgehalt der wässrigen Dispersion zu 30,3 Gew.-% bestimmt.

## Beispiel 4

35 Die Herstellung von Beispiel 4 erfolgte analog Beispiel 1, mit der Ausnahme dass folgende Rohstoffe bzw. Rohstoffmengen eingesetzt wurden.

Vorlage:

40 565 g entionisiertes Wasser  
115,3 g Tri-Natriumcitrat-Dihydrat

143,8 g einer 35,1 gew.-%igen wässrigen Lösung eines Copolymers (aus Maleinsäureanhydrid und Methylvinylether im Mengenverhältnis 1 : 1, mit anschließender vollständigen Hydrolyse der Anhydridgruppen und Neutralisation mittels wässriger Natriumhydroxid-Lösung, einem K-Wert vom 90 und einem gewichtsmittlerem Molekulargewicht von 160000 g/mol)

5

Zulauf I:

405 g N-Vinyl-2-pyrrolidon

10

Zulauf II war eine wässrige Lösung bestehend aus:

0,61 g V-50

96,8 g entionisiertes Wasser

15

Zulauf III war eine wässrige Lösung bestehend aus:

1,22 g V-50

22,5 g entionisiertes Wasser

20

Der K-Wert des erhaltenen Polyvinyllactams wurde zu 144, die Viskosität der erhaltenen wässrigen Dispersion zu 16,2 Pas und der Polyvinyllactamgehalt der wässrigen Dispersion zu 31,9 Gew.-% bestimmt.

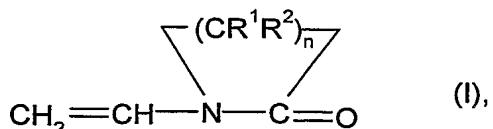
25 Vergleichsbeispiel

Die Herstellung des Vergleichsbeispiels erfolgte analog Beispiel 1, mit der Ausnahme, dass kein Natriumsulfat eingesetzt wurde.

30 Der Versuch musste nach Zugabe von ca. 180 g N-Vinyl-2-pyrrolidon infolge der resultierenden zu hohen Viskosität abgebrochen werden.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Wasser-in-Wasser-Dispersion von Polyvinyllactam mit einem K-Wert von  $\geq 120$  durch radikalisch initiierte Polymerisation wenigstens eines N-Vinylactams der allgemeinen Formel I



mit

$\text{R}^1, \text{R}^2$  unabhängig voneinander Wasserstoff und/oder  $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkyl,

10  $n$  gleich einer ganzen Zahl von 2 bis 8,

in einem wässrigen Reaktionsmedium,

dadurch gekennzeichnet, dass das zur Polymerisation eingesetzte wenigstens 15 eine N-Vinylactam I zu wenigstens 50 Gew.-% aus N-Vinyl-2-pyrrolidon ( $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  gleich Wasserstoff,  $n$  gleich 3) besteht, die Polymerisationstemperatur  $\leq 70$   $^{\circ}\text{C}$  beträgt und die radikalisch initiierte Polymerisation des wenigstens einen N-Vinylactams I in Gegenwart von

20 a) 1 bis 100 Gew.-% der Sättigungsmenge im wässrigen Reaktionsmedium wenigstens eines organischen oder anorganischen Salzes,

b) 0,1 bis 30 Gew.-% wenigstens eines polymeren anionischen Dispergiermittels, bezogen auf die Gesamtmenge des zur Polymerisation eingesetzten wenigstens einen N-Vinylactams I, sowie

c) 0,01 bis 0,25 Gew.-% wenigstens eines Radikalinitiators, bezogen auf die 25 Gesamtmenge des zur Polymerisation eingesetzten wenigstens einen N-Vinylactams I

erfolgt, und dabei die Reaktionsbedingungen so gewählt werden, dass während 30 der Polymerisationsreaktion wenigstens eine Teilmenge des wenigstens einen N-Vinylactams I und des daraus durch Polymerisation gebildeten Polyvinylactams im wässrigen Reaktionsmedium als separate Phase vorliegen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zur Polymerisation  $\geq 35$  20 Gew.-% des wenigstens einen N-Vinylactams I, bezogen auf die Gesamtmenge der resultierenden wässrigen Polyvinylactam-Dispersion, eingesetzt werden.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass 40 die Polymerisation nach der Zulauffahrweise erfolgt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens eine Teilmenge des wenigstens einen organischen oder anorganischen Salzes und des wenigstens einen polymeren anionischen Dispergiermittels sowie gegebenenfalls eine Teilmenge des wenigstens einen Radikalinitiators und/oder des wenigstens einen N-Vinylactams I im wässrigen Reaktionsmedium vorgelegt und unter Polymerisationsbedingungen die gegebenenfalls verbliebenen Restmengen des wenigstens einen organischen oder anorganischen Salzes und des wenigstens einen polymeren anionischen Dispergiermittels sowie die Gesamtmenge bzw. gegebenenfalls verbliebene Restmenge des wenigstens einen Radikalinitiators und/oder des wenigstens einen N-Vinylactams I kontinuierlich zudosiert werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtmenge des wenigstens einen N-Vinylactams I bis zu einem Umsatz von  $\geq 90$  Gew.-% polymerisiert wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass dem Polymerisationsgemisch zur Vervollständigung der Polymerisation unter Polymerisationsbedingungen zusätzlich 0,05 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des zur Polymerisation eingesetzten wenigstens einen N-Vinylactams I, wenigstens eines Radikalinitiators zudosiert werden.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das zur Polymerisation eingesetzte wenigstens eine N-Vinylactam I ausschließlich N-Vinyl-2-pyrrolidon ist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als wenigstens ein polymeres anionisches Dispergiermittel Homo- oder Copolymerate ethylenisch ungesättigter Carbon- oder Sulfonsäuren sowie deren entsprechenden Salze eingesetzt werden.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass als wenigstens ein Salz das Salz einer organischen C<sub>1</sub>- bis C<sub>15</sub>-Carbonsäure eingesetzt wird.
- 35 10. Wässrige Polyvinylactam-Dispersion erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9.
- 40 11. Verwendung einer wässrigen Polyvinylactam-Dispersion gemäß Anspruch 10 als Komponente in Pharma- oder Kosmetikprodukten, in Klebstoffen, Wärmeträgerflüssigkeiten, in Beschichtungs-, Verdicker-, Adsorber-, Bindemittel-, Wasch-

mittel-, Kunststoff-, Keramik-, Kühlmittel-, Tinten- oder Pigmentformulierungen sowie in Metallquenchbädern.

12. Pharma- oder Kosmetikprodukte, Klebstoffe, Wärmeträgerflüssigkeiten, Be-  
5 schichtungs-, Verdicker-, Adsorber-, Bindemittel-, Waschmittel-, Kunststoff-, Ke-  
ramik-, Kühlmittel-, Tinten-, oder Pigmentformulierungen sowie Metallquenchbä-  
der, enthaltend wenigstens eine wässrige Dispersion von Polyvinylactam mit ei-  
nem K-Wert  $\geq 120$  und einem Polyvinylactamgehalt von  $\geq 20$  Gew.-%, bezogen  
auf die Gesamtmenge der wässrigen Polyvinylactam-Dispersion.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2005/003915

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C08F26/10 C08F2/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category <sup>o</sup>	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 43 42 281 A1 (BASF AG, 67063 LUDWIGSHAFEN, DE) 14 June 1995 (1995-06-14) claim 1 -----	1-12
A	WO 91/15522 A (ISP INVESTMENTS INC) 17 October 1991 (1991-10-17) cited in the application claims 1,6 -----	1-12
A	WO 94/22953 A (ISP INVESTMENTS INC) 13 October 1994 (1994-10-13) cited in the application claims 1,5 -----	1-12
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

<sup>o</sup> Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

23 August 2005

31/08/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kraaij, G

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2005/003915

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 373 074 A (WU ET AL) 13 December 1994 (1994-12-13) cited in the application example 1 -----	1-12
A	WO 98/14405 A (CYTEC TECHNOLOGY CORP) 9 April 1998 (1998-04-09) cited in the application claims 1,2 -----	1-12
A	US 5 306 795 A (SHIH ET AL) 26 April 1994 (1994-04-26) claim 1 -----	1-12

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/003915

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
DE 4342281	A1	14-06-1995	CA	2178328 A1		15-06-1995
			DE	59404370 D1		20-11-1997
			WO	9515986 A1		15-06-1995
			EP	0733075 A1		25-09-1996
			ES	2108556 T3		16-12-1997
			JP	9506385 T		24-06-1997
WO 9115522	A	17-10-1991	AU	649438 B2		26-05-1994
			AU	7553091 A		30-10-1991
			CA	2079911 A1		07-10-1991
			EP	0523131 A1		20-01-1993
			JP	5507097 T		14-10-1993
			WO	9115522 A1		17-10-1991
WO 9422953	A	13-10-1994	WO	9422953 A1		13-10-1994
US 5373074	A	13-12-1994	WO	9418241 A1		18-08-1994
WO 9814405	A	09-04-1998	US	6608124 B1		19-08-2003
			US	6664326 B1		16-12-2003
			US	5919854 A		06-07-1999
			US	5843320 A		01-12-1998
			US	6702946 B1		09-03-2004
			US	5696228 A		09-12-1997
			US	5792366 A		11-08-1998
			AU	732835 B2		03-05-2001
			AU	4425997 A		24-04-1998
			BR	9712178 A		31-08-1999
			CA	2264803 A1		09-04-1998
			CN	1231650 A		13-10-1999
			EP	0952964 A1		03-11-1999
			ID	22894 A		16-12-1999
			JP	2001506674 T		22-05-2001
			KR	2000048832 A		25-07-2000
			NO	991540 A		28-05-1999
			RU	2183646 C2		20-06-2002
			TW	561170 B		11-11-2003
			WO	9814405 A1		09-04-1998
			US	6310124 B1		30-10-2001
			US	2002058745 A1		16-05-2002
			US	2002165307 A1		07-11-2002
			US	6235205 B1		22-05-2001
			US	2001014712 A1		16-08-2001
			ZA	9708841 A		17-04-1998
US 5306795	A	26-04-1994	AU	9090691 A		07-09-1992
			WO	9213898 A1		20-08-1992

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/003915

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08F26/10 C08F2/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
IPK 7 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 43 42 281 A1 (BASF AG, 67063 LUDWIGSHAFEN, DE) 14. Juni 1995 (1995-06-14) Anspruch 1 -----	1-12
A	WO 91/15522 A (ISP INVESTMENTS INC) 17. Oktober 1991 (1991-10-17) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,6 -----	1-12
A	WO 94/22953 A (ISP INVESTMENTS INC) 13. Oktober 1994 (1994-10-13) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,5 ----- -/-	1-12



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- ° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
23. August 2005	31/08/2005
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Kraill, G

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2005/003915

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 373 074 A (WU ET AL) 13. Dezember 1994 (1994-12-13) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 1 -----	1-12
A	WO 98/14405 A (CYTEC TECHNOLOGY CORP) 9. April 1998 (1998-04-09) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,2 -----	1-12
A	US 5 306 795 A (SHIH ET AL) 26. April 1994 (1994-04-26) Anspruch 1 -----	1-12

**INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/003915

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 4342281	A1	14-06-1995	CA DE WO EP ES JP	2178328 A1 59404370 D1 9515986 A1 0733075 A1 2108556 T3 9506385 T		15-06-1995 20-11-1997 15-06-1995 25-09-1996 16-12-1997 24-06-1997
WO 9115522	A	17-10-1991	AU AU CA EP JP WO	649438 B2 7553091 A 2079911 A1 0523131 A1 5507097 T 9115522 A1		26-05-1994 30-10-1991 07-10-1991 20-01-1993 14-10-1993 17-10-1991
WO 9422953	A	13-10-1994	WO	9422953 A1		13-10-1994
US 5373074	A	13-12-1994	WO	9418241 A1		18-08-1994
WO 9814405	A	09-04-1998	US US US US US US US AU AU BR CA CN EP ID JP KR NO RU TW WO US US US US US ZA	6608124 B1 6664326 B1 5919854 A 5843320 A 6702946 B1 5696228 A 5792366 A 732835 B2 4425997 A 9712178 A 2264803 A1 1231650 A 0952964 A1 22894 A 2001506674 T 2000048832 A 991540 A 2183646 C2 561170 B 9814405 A1 6310124 B1 2002058745 A1 2002165307 A1 6235205 B1 2001014712 A1 9708841 A		19-08-2003 16-12-2003 06-07-1999 01-12-1998 09-03-2004 09-12-1997 11-08-1998 03-05-2001 24-04-1998 31-08-1999 09-04-1998 13-10-1999 03-11-1999 16-12-1999 22-05-2001 25-07-2000 28-05-1999 20-06-2002 11-11-2003 09-04-1998 30-10-2001 16-05-2002 07-11-2002 22-05-2001 16-08-2001 17-04-1998
US 5306795	A	26-04-1994	AU WO	9090691 A 9213898 A1		07-09-1992 20-08-1992